

535,450

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年6月10日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/048647 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C30B 29/66, C01B 19/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/006282

(22) 国際出願日: 2003年5月20日 (20.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-340094  
2002年11月22日 (22.11.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術  
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGYCORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市  
本町4丁目1番8号 Saitama (JP).

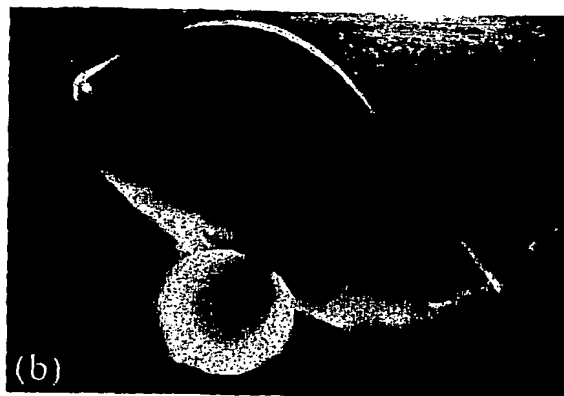
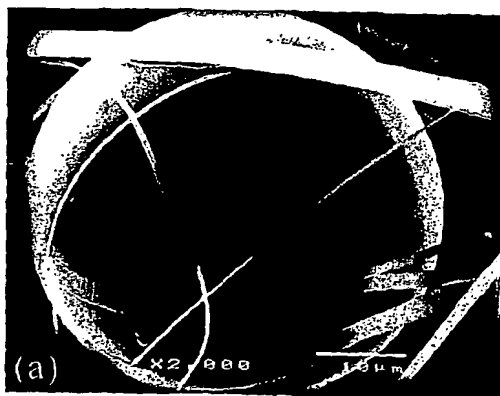
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丹田 聡  
(TANDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒003-0002 北海道 札幌市  
白石区東札幌2条3丁目5-20 Hokkaido (JP). 常田  
琢 (TSUNETAKU, Taku) [JP/JP]; 〒063-0001 北海道 札幌市  
西区山の手3-1-2-12 Hokkaido (JP). 岡島 吉  
俊 (OKAJIMA, Yoshitoshi) [JP/JP]; 〒078-8302 北海道  
旭川市 緑が丘2条4丁目4番緑が丘住宅501棟  
45号 Hokkaido (JP). 稲垣 克彦 (INAGAKI, Kat-  
suhiko) [JP/JP]; 〒001-0907 北海道 札幌市 北区新琴似  
7条3丁目1-32-102 Hokkaido (JP). 山谷 和彦  
(YAMAYA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒001-0923 北海道 札幌

[続葉有]

(54) Title: TOPOLOGICAL CRYSTAL OF TRANSITION METAL CHALCOGENIDE AND METHOD OF FORMING THE SAME

(54) 発明の名称: 遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体及びその形成方法



(57) Abstract: With respect to transition metal chalcogenides exhibiting peculiar properties, a crystal of topological configuration and structure capable of exerting an effect corresponding to the properties is formed. In an atmosphere wherein a chalcogen element, such as S, Se or Te, and a transition element of Group IVb, Vb or VI, such as Nb, Ta, Zr, Ti, Hf or W, are simultaneously present, a minute liquid drop of chalcogen element is condensed and circulated in suspended form. Thus, a minute whisker of transition metal chalcogenide formed in the atmosphere is adsorbed on the minute liquid drop of chalcogen element by its surface tension to thereby grow a crystal as a loop winding around the surface of liquid drop. Thus, a loop crystal of 0,  $\pi$  or  $2\pi$  twist is obtained. The loop is ribbonlike open loop or closed loop. The topological crystal of transition metal chalcogenide retains its properties in a loop of macrostructure, so that it can find application in, for example, a quantum device such as SQUID.

(57) 要約: 特異な物性を示す遷移金属カルコゲナイドについて、その物性に応じた効果を発揮できるトポロジカルな形状・構造の結晶体を形成する。S、Se、Teなどのカルコゲン元素及びNb、Ta、Zr、Ti、Hf、WなどのIVb、Vb又はVI族遷移元素の共存する雰囲気中でカルコゲン元素の微小液滴を凝縮させて懸濁状態で循環させることにより、雰囲気中で形成された遷移金属カルコゲナイドの微小ホイスキーをカルコゲン元素の微小液滴の表面張力によって吸着させ、液滴表面に巻きつくループとして結晶を育成させることにより、ひねりが0、 $\pi$ 又は $2\pi$ のループ状結晶体とする。ループはリボン状の開ル

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/048647 A1



市 北区新川 3 条 4 丁目 1 2-2 6 Hokkaido (JP). 畠中  
憲之 (HATAKENAKA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒243-0036  
神奈川県 厚木市 長谷 1 1 8 2-1 ベルフラワーハイ  
ツ長谷 3-3 0 6 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(74) 代理人: 入交 孝雄 (IRIMAJIRI, Takao); 〒160-0022 東  
京都 新宿 新宿 1-2 4 ルネ御苑プラザ 6 0 1 Tokyo  
(JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体及びその形成方法

## 5 技術分野

本発明は、遷移金属カルコゲナイド結晶体からなる微小な環状構造を有する物質及びその製造方法に関し、その特異な物性により電磁気的な計測機器を始めとする各種の用途に応用可能とするものに関する。

## 10 背景技術

Zr、Nb、Ta、などのIVb、Vb遷移金属とS、Se、Teなどのカルコゲン元素との化合物である遷移金属トリカルコゲナイド物質 $MX_3$ は、中心に金属原子を有する6つのカルコゲン原子からなる三角柱を基本単位として、三角柱チェーン同士が平行に積み重なった構造からなる結晶構造からなっている。

15 このような構造から、典型的には、異方性の強い超伝導性を示す $TaSe_3$ 、バリエルス転移を示す $TaS_3$ 、電荷密度波（charge density wave、CDW）転移を示す $NbSe_3$ など、通常の物質に見られない様々な特異な物性を示す物質として、その性質の探求と応用が試みられている。

また、遷移金属ダイカルコゲナイドもまた、同様にその低次元構造によるその物性とその応用に大きな関心が寄せられている。

20 このような試みとして、本発明者らは先に遷移金属ダイカルコゲナイド $MX_2$ 及び遷移金属トリカルコゲナイド $MX_3$ について、結晶質の微小な環状結晶体を形成することに成功した。

## 先行技術文献

25 特許文献 特開2002-255699号公報

これらの微小結晶体は、その環状のマクロ構造に沿ったカルコゲナイド固有の結晶構造が保たれるため、その低次元系固有の物性が発揮され、超伝導特性とその形状・構造を利用して、超伝導量子干渉素子（Superconducting Quantum Interference Device、SQUID）として用いることが期待されるなど、従来の

微細加工手法であるフォトリソグラフィーによっては達成できなかった、直径  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、線幅  $10 \text{ nm}$  程度の極めて微細な環状構造を実現すると共に、これらの物性を種々の素子などとして必要なトポロジカルなマクロ構造で実現できるため、生体の発する磁気測定など多くの応用が期待されるほか、その物性と構造を利用した様々な応用が検討されている。

上記のようなカルコゲナイドの特異な物性は各方面で探求されているが、その物性の応用のためには物性の確認と共に種々の形状・構造を実現するための成型加工などのハンドリング技術が開発されなければならない。特に、これらの微細な構造体を形成するためには、本発明者らの先に提案した環状結晶体のように、その結晶の物理的形成過程と共に自己整合的に特性を維持したトポロジカルな構造体として形成されることが望ましく、それによってその物質固有の物性を保持できる。

遷移金属トリカルコゲナイドや遷移金属ダイカルコゲナイドなどの物質は、低次元特性を有することをその特徴としており、種々の物性においても著しい異方性を発揮する。従って、これらの特性を活用するためにはその物性の研究と共にこれらの異方性に対応した成形手法が必要であって、応用の際に求められるマクロな形状・構造に於いてそれらのトポロジカルな物性を保つことが可能な、トポロジカルな加工・成形法が必要となるのである。

本発明に於いては、上記のような特異な物性を示す遷移金属トリカルコゲナイド及びダイカルコゲナイドについて、マクロな形状・構造を有し、かつその結晶構造を維持することによってその物性を保つトポロジカル物質を形成する方法を開発し、その物性を維持した有用なトポロジカルな形状・構造の結晶体を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明は、カルコゲン元素と IVb、Vb 又は VIb 族遷移金属元素との共存する雰囲気中でカルコゲン元素の微小液滴表面に沿って液滴表面に巻き付くループとして、遷移金属カルコゲナイドの結晶を育成させることにより、ひねりが  $n\pi$  (ただし、 $n=0, 1, 2$  の整数) のループ状結晶体とすることを特徴と

する、遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体の形成方法であり、上記  
雰囲気温度をカルコゲン元素の融点付近に維持すると共に温度勾配を保ち、雰  
囲気中でカルコゲン元素の微小液滴を凝縮させて非平衡状態で循環させること  
により、雰囲気中で形成された遷移金属カルコゲナイドの微小ホイスカーをカ  
5 ルコゲン元素の微小液滴の表面張力によって吸着させ、液滴表面に巻き付くル  
ープとして結晶を育成させることにより、ひねりが $n\pi$ （ただし、 $n=0, 1,$   
2の整数）のループ状結晶体とする。

また、上記ループがリボン状の開ループ、又は閉ループであり、上記カル  
コゲン元素がS、Se又はTe、IVb、Vb又はVIb族遷移金属元素がNb、T  
10 a、Zr、Ti、Hf、又はWである。

さらに、カルコゲン元素の液滴の球面をテンプレートとして形成されたひ  
ねりが $n\pi$ （ただし、 $n=0, 1, 2$ の整数）のループ状である、IVb、Vb又  
はVIb族遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体であり、上記ループ  
がリボン状の開ループ、又は閉ループであり、上記カルコゲン元素がS、Se、  
15 又はTeであり、遷移金属元素がNb、Ta、Zr、Ti、Hf又はWであり、  
さらに、上記トポロジカル構造に於けるひねりが結晶構造の回位（ディスクリ  
ネーション）によって形成されている遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル  
結晶体である。

本発明の方法に於いて対象とする遷移金属カルコゲナイド物質は、原料物質  
20 から化学気相輸送法などによって結晶を成長させると、通常非常に細長いリボ  
ン状・ホイスカー状をした断面：数 $\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 、長さ数mmの結晶に成長す  
る。

これらの形状において、遷移金属カルコゲナイド固有の物性を有しているが、  
素子などへの応用では立体的な形状／構造が要求されるため多くの制約がある。

25 前述の出願は、リング状の結晶体とすることでSQUIDなどの素子への利用の  
道を開いたものであるが、さらに容易にこれらの形状／構造を形成すること、  
また、これらリング状以外の多様な形状のトポロジカルな機能を発揮できる結  
晶体を形成することを試みた。

その結果、Nbなどの遷移金属元素とセレンSeなどのカルコゲン元素を化学気相輸送法などにより反応させると、遷移金属カルコゲナイドを生成する反応条件下で、沸点の低いSeが反応容器の雰囲気中を蒸発・凝集しながら循環し、反応によって生じたNbSe<sub>3</sub>分子を一箇所に集めて結晶化する。そうして  
5 できるNbSe<sub>3</sub>の微小なホイスカーが付近のセレン液滴に接触すると、表面張力により液滴表面に吸着する。

その結果、NbSe<sub>3</sub>ホイスカーが液滴表面に沿って巻き付く形で結晶成長してループが形成される（図1のa及びb参照）。

このループは、帯状の単結晶からなるが、その反応条件により途中で成長が  
10 停止すれば両端の自由な開ループとなり、或いは反応を進行させると両端が結合して閉ループが形成される。

ここで、液滴が蒸発するなどして、支持体が失われるとこのようにして形成されたループが得られる。

このようにして形成されたループ状の遷移金属トリカルコゲナイド結晶体は、  
15 Se液滴をいわばテンプレート（鑄型）として、その表面に沿って結晶成長して形成されるため、マクロ構造としてのループに対して、結晶もまたこのループに沿ったトポロジカル結晶成長であって、そのループ構造に於いてそのトポロジカルな物性が保たれたものとなる。

ループの形態として、単純に液滴に沿って結晶成長したリング状のほか、一回ひねりの加わったメビウスの帯を形成する結晶体、及びさらに液滴表面に沿って結晶が周回して形成される8の字状の結晶体などが得られる。  
20

リング状の結晶については、トポロジー的にはリング（円筒）であるが、実際の形状は多彩なものが得られ、円盤や円柱及び同心円筒状のものも得られている。

25 それぞれ走査型電子顕微鏡（SEM）像を示した図2のa、b、c、dを参照。

メビウス結晶の成長メカニズムは、図3のbの下方の模式図に示すように、Se液滴表面に沿ってNbSe<sub>3</sub>結晶が成長する際に、その表面張力によって曲がりながらツイストが入るのであるが（これらの原理については、L a n d a

u、Hermonの弾性体論などがある。)、一周巻き付いたところでちょうど $\pi$ のひねりが生じていれば、メビウスの結晶ができる。

#### 先行技術文献

非特許文献1: Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., Theory of Elasticity  
5 ., (Pergamon Press, Oxford, 1959)

非特許文献2: Hermon, R.F.S., An Introduction to applied anisotropic elasticity., (Oxford Univ. Press, London, 1961)

結晶が液滴の周囲を2周回って形成されれば、図3のcの模式図のように8の字結晶となり、ループは $2\pi$ のひねりを有するものになる。

10 このひねりは液滴に巻きつく回数によってさらに $3\pi$ 以上のひねりが得られるから、ループのひねりの数は、 $n\pi$ で、 $n=0, 1, 2,$ の整数を取り得ることが判る。

このようにして形成された遷移金属トリカルコゲナイド結晶体のサイズは、リング状結晶の場合、典型的には外径 $90\mu\text{m}$ であり、メビウス結晶も同様で  
15 ある。

8の字結晶の場合には平均周長 $480\mu\text{m}$ で、リング状結晶約2倍であった。いずれにしても、これらの結晶体ループのサイズは、テンプレートとなったSe液滴の大きさによって寸法が定まるのであって、生成条件を制御することによって様々なサイズが実現できることが期待される。

20 これらのループ結晶を、FIB(集束イオンビーム)を用いて切断して、曲げ変形による塑性の程度を見積もった。

その結果、細いループは弾性的に直線形状へと回復を見せたが、厚み $1\mu\text{m}$ を境にして太いものはそのままの形状を保つことが判明した。

このことからループ状結晶は $1\mu\text{m}$ 単位で繊維状の完全結晶によるリングと  
25 みなせることを意味し、単なる単結晶を切り出して作成したリングにはない離散的回転対称性を有することとなる。

すなわち、これらのメビウス・8の字結晶は、 $\pi$  或いは $2\pi$ のねじれ型回位を持ち、結晶全体がディスクリネーションになっている結晶である。

5      なお、上記の例は、カルコゲン元素としてS e、遷移金属元素としてN bからなるトリカルコゲナイドを挙げたが、その性質及び結晶形成の原理上その他の、例えば、カルコゲン元素としてS、T e、IVb、Vb又はV I b族遷移元素としてT a、Zr、Ti、Hf、Wなどからなるトリカルコゲナイド及びダイカルコゲナイドに適用可能である。

10      また、上記したトポロジカル結晶体の形成メカニズムから明らかなように、これらの遷移金属カルコゲナイドとテンプレートとしてのカルコゲン元素の液滴の共存する条件下で遷移金属カルコゲナイドの結晶成長が行われることによってこれらのトポロジカル結晶体が形成されるのであるから、これらの条件が満たされれば、出発原料の形態や化学気相輸送法などの反応形態に格別の制限はない。

#### 図面の簡単な説明

15      図1は、本発明のN b S e<sub>3</sub>トポロジカル結晶の生成状態を示すSEM像を示す図であり、a：表面張力により、N b S e<sub>3</sub>ホイスカーがS e液滴に吸着し、巻き付く状態。b：その際、ホイスカーにひねりが生じる状態を示す。

図2は、本発明に於ける典型的なN b S e<sub>3</sub>トポロジカル結晶のSEM像であって、a：リング状結晶、b：同心円筒状のリング結晶、c：メビウス結晶、d：8の字結晶を示す。

20      図3は、本発明のN b S e<sub>3</sub>トポロジカル結晶のテンプレート成長のモデル図であって、a：リング結晶・単純な巻き付き、b：メビウス結晶・ひねりを伴った巻き付き、c：8の字結晶・2回巻きつきを表す。

#### 発明を実施するための最良の形態

25      以下に、本発明に於けるループ状トポロジカル結晶体を形成する具体的条件について、説明する。

原材料として、N b、S e、T a、Sはそれぞれ高純度（99.99%）のものを使用し、これらの原材料となる遷移金属元素及びカルコゲン元素を反応



容器中で減圧下において、カルコゲン元素の融点以上の温度（ $700^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ ）に維持して反応させた。

反応容器として、石英管を用い、約 $50^{\circ}\text{C}$ から $100^{\circ}\text{C}$ の温度勾配を設けて、反応容器内の雰囲気を温度勾配下の非平衡状態に保って、過剰なカルコゲン元素の雰囲気中で凝縮・蒸発を繰り返して生成、消滅しつつ循環するカルコゲン元素の微小な液滴を形成させた。

この雰囲気条件下で反応によって生成した遷移金属カルコゲナイドの微小なホイスカー結晶は、カルコゲン元素の微小な液滴に触れるとその表面張力により表面に張り付き、以後その表面をテンプレートとして、ループ状に結晶成長し、リング状、メビウス、或いは8の字状の帯状結晶体が得られた。ループは、両端の開いたリボン状のもの及び両端が結合した閉一歩のものが得られた。

このような遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体形成のメカニズムは、これらの結晶構造や物性に依存するものであり、他の遷移金属元素であるTa、Zr、Ti、Hf、W及びカルコゲン元素のS及びTeなどにも共通するから、これらの元素のカルコゲナイドについてもその反応条件やカルコゲン元素の融点などの物性に合わせて条件を選ぶことによって、同様にトポロジカル結晶体を形成することが可能である。

反応条件として、上記の化学気相輸送法のほか、CVD（Chemical Vapor Deposition）によることもでき、いずれにせよ気相反応により上記のカルコゲナイドの形成及びテンプレートとしてのカルコゲン元素の液滴が形成できれば良い。

#### 産業上の利用可能性

本発明に於いて得られたトポロジカル結晶体及びその形成方法は、これらの結晶体が遷移金属カルコゲナイドの物性をそのトポロジカルな立体的な形状において保持しており、前述のようにSQUIDなどの素子への応用が期待されるほか、今後その特異な物性により各種の量子素子などへの応用が期待される有用な機能性材料である。

## 請 求 の 範 囲

1. カルコゲン元素と IVb、Vb 又は VIb 族遷移金属元素との共存する雰囲気中でカルコゲン元素の微小液滴表面に沿って液滴表面に巻き付くループとして、  
5 遷移金属カルコゲナイドの結晶を育成させることにより、ひねりが  $n\pi$  (ただし、 $n=0, 1, 2$  の整数) のループ状結晶体とすることを特徴とする、遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体の形成方法。
2. 上記雰囲気温度をカルコゲン元素の融点付近に維持すると共に温度勾配を保ち、雰囲気中でカルコゲン元素の微小液滴を凝縮させて非平衡状態で循環させることにより、雰囲気中で形成された遷移金属カルコゲナイドの微小ホイ  
10 スカーをカルコゲン元素の微小液滴の表面張力によって吸着させ、液滴表面に巻き付くループとして結晶を育成させることにより、ひねりが  $n\pi$  (ただし、 $n=0, 1, 2$  の整数) のループ状結晶体とすることを特徴とする、請求項 1 記載の遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体の形成方法。
- 15 3. 上記ループがリボン状の開ループ、又は閉ループであることを特徴とする、請求項 1 記載の遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体の形成方法。
4. 上記カルコゲン元素が S、Se 又は Te、IVb、Vb 又は VIb 族遷移金属元素が Nb、Ta、Zr、Ti、Hf、又は W であることを特徴とする、請求項 1  
乃至 3 記載の遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体の形成方法。
- 20 5. カルコゲン元素の液滴の球面をテンプレートとして形成されたひねりが  $n\pi$  (ただし、 $n=0, 1, 2$  の整数) のループ状である、IVb、Vb 又は VIb 族遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体。
6. 上記ループがリボン状の開ループ、又は閉ループであることを特徴とする、請求項 5 記載の遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体。
- 25 7. 上記カルコゲン元素が S、Se、又は Te であり、遷移金属元素が Nb、Ta、Zr、Ti、Hf 又は W であることを特徴とする、請求項 5 又は 6 記載の遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体。

8. 上記トポロジカル構造に於けるひねりが結晶構造の回位（ディスクリネーション）によって形成されていることを特徴とする請求項5乃至7記載の遷移金属カルコゲナイドのトポロジカル結晶体。

図 1

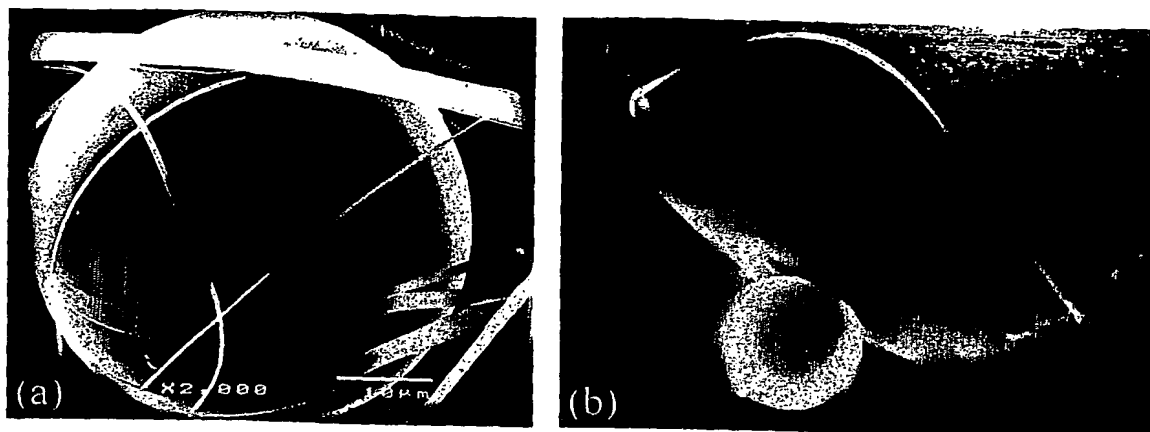
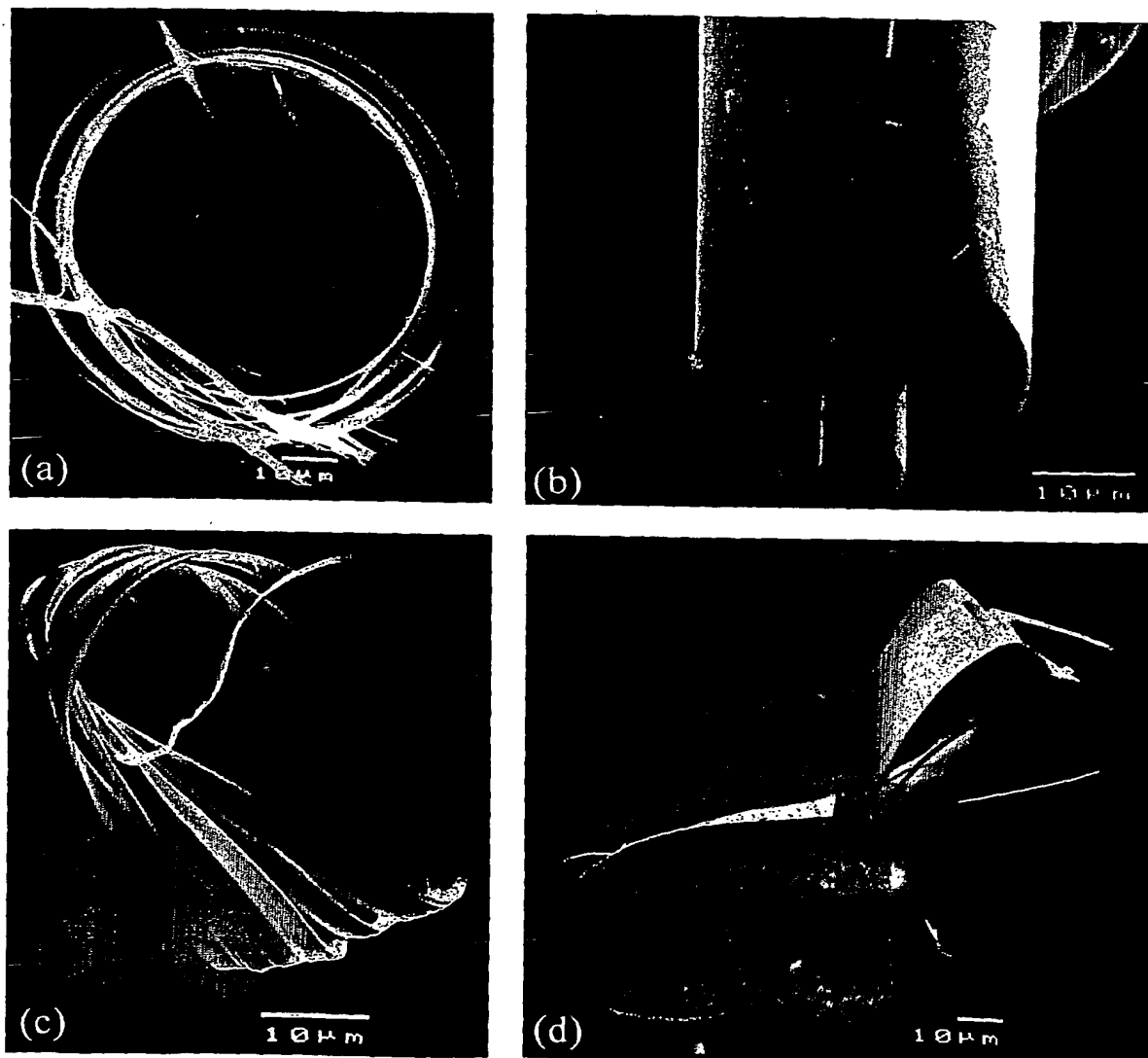
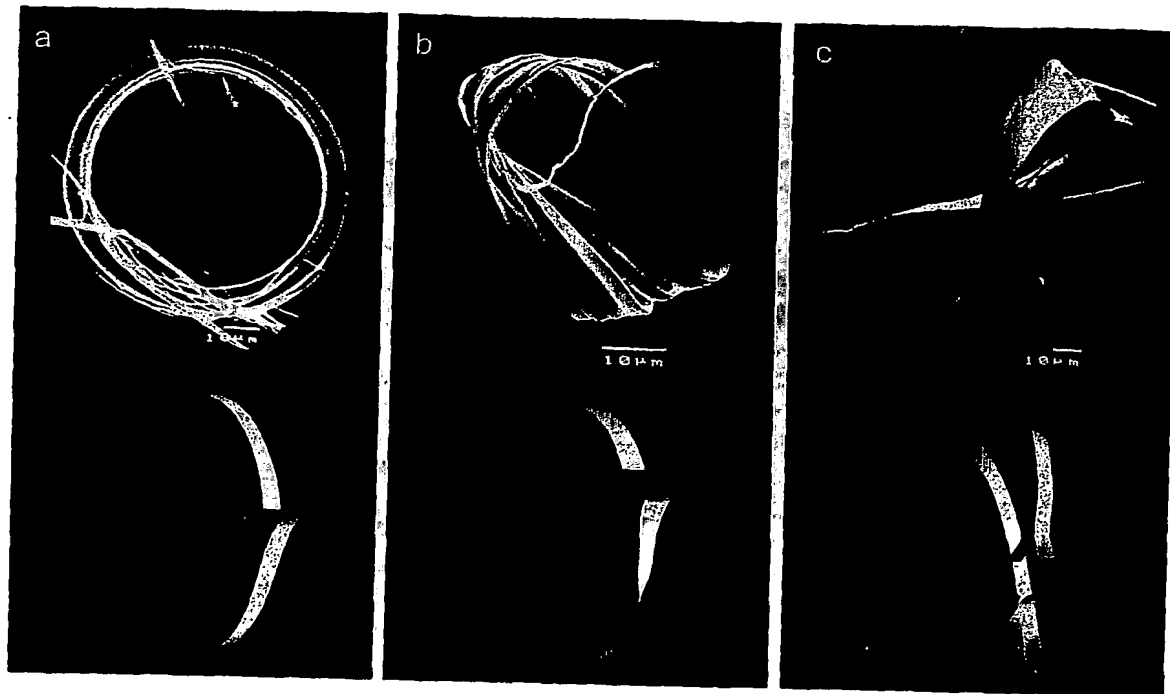


図 2



2 / 2

図. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/66, C01B19/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B1/00-35/00, C01B19/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Satoshi TANDA et al., A Möbius strip of single crystals. Nature, 23 May, 2002 (23.05.02), Vol.417, pages 397 to 398, full text	1-8
X	Satoshi TANDA et al., Topological Bushitsu, Solid state physics, 15 August, 2002 (15.08.02), Vol.37, No.8, pages 17 to 26, page 18, left column, line 27 to page 19, right column, line 9; Fig. 2	1-8
A	US 2002/0117467 A1 (Satoshi TANDA et al.), 29 August, 2002 (29.08.02), & JP 2002/255699 A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 June, 2003 (10.06.03)

Date of mailing of the international search report  
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/66, C01B19/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B1/00-35/00, C01B19/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Satoshi TANDA et al., A Möbius strip of single crystals. Nature. 23 May 2002, Vol. 417, pp. 397-398 全文	1-8
X	丹田 聡 ほか, トポロジカル物質. 固体物理. 2002. 08. 15, Vol. 37, No. 8, pp. 17-26 第18頁左欄第27行-第19頁右欄第9行, 第2図	1-8
A	US 2002/0117467 A1 (Satoshi TANDA 外4名) 2002. 08. 29 & JP 2002-255699 A	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 横山 敏志

4G 2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416